

3、W1163-03

**PRODUCTION OF PHOTOCHROMIC FINE TITANIUM DIOXIDE POWDER**

**Patent number:** JP5051210  
**Publication date:** 1993-03-02  
**Inventor:** MARUO MASATAKE; others: 01  
**Applicant:** ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD  
**Classification:**  
- **international:** C01G23/04; C09C1/00; C09C1/36; C09K9/00  
- **european:**  
**Application number:** JP19910291856 19910820  
**Priority number(s):** -

**Abstract of JP5051210**

**PURPOSE:** To industrially advantageously produce photochromic fine powder having high lightness before discoloration, excellent color rendering properties under irradiation with light and very excellent dispersibility in a medium system.

**CONSTITUTION:** Fine powder of anatase type titanium dioxide is dry-mixed with fine iron oxide powder of granule shape and this mixture is heated in a temp. range in which photochromism is exhibited below a temp. at which anatase type titanium dioxide is transformed into rutile type titanium dioxide. Photochromic fine titanium dioxide powder is produced.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-51210

(43)公開日 平成5年(1993)3月2日



(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/04		B 7202-4G		
C 0 9 C 1/00	P A A	6904-4 J		
1/36	P A T	6904-4 J		
	P A V	6904-4 J		
C 0 9 K 9/00		8930-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 3(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-291856	(71)出願人	000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番22号
(22)出願日	平成3年(1991)8月20日	(72)発明者	丸尾 正剛 滋賀県草津市西波川二丁目3番1号 石原 産業株式会社中央研究所内
		(72)発明者	小笠原 誠 滋賀県草津市西波川二丁目3番1号 石原 産業株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 フォトクロミック性二酸化チタン微粉末の製造方法

(57)【要約】

【構成】 アナターゼ型二酸化チタン微粉末と粒状形状の酸化鉄微粉末を乾式混合し、次いで該混合物を、フォトクロミック性を発現し、かつ、アナターゼ型二酸化チタンがルチル型二酸化チタンへ転移する温度未満の温度範囲で加熱するフォトクロミック性二酸化チタン微粉末の製造方法。

【効果】 变色前の明度が高くかつ光照射による演色性に優れ、しかも媒体系での分散性にきわめて優れた特性を有するホトクロミック性微粉末を、工業的有利に製造できる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アナターゼ型二酸化チタン微粉末と粒状形状の酸化鉄微粉末を乾式混合し、次いで該混合物を、フォトクロミック性を発現し、かつ、アナターゼ型二酸化チタンがルチル型二酸化チタンへ転移する温度未満で加熱処理するフォトクロミック性二酸化チタン微粉末の製造方法。

【請求項2】粒状形状の酸化鉄微粉末が、粒状形状のマグネタイトを加熱処理して得られる平均粒子径が0.05~0.5μmのα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粉末である請求項1記載のフォトクロミック性二酸化チタン微粉末の製造方法。

【請求項3】粒状形状の酸化鉄微粉末が、針状含水酸化鉄を加熱処理して得られる平均粒子径が0.05~0.5μmの粒状形状のα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粉末である請求項1記載のフォトクロミック性二酸化チタン微粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フォトクロミック性演色用材料に好適なフォトクロミック性二酸化チタン微粉末の製造方法に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景とその問題点】物質に紫外線などの光をあてると色が変わり、光の照射を止めると元に戻る現象、すなわち光照射を受けて吸収スペクトルに可逆的な変化を起こす現象をフォトクロミズムといい、この現象を利用した、化粧料、塗料などにおける調光性素子、センサー素子、表示素子、光遮蔽素子などの機能性素材として種々の適用展開が期待されているところで、フォトクロミック性材料としては、種々の有機系もしくは無機系の化合物が使用されている。一般にたとえばスピロビラン系、スピロオキサン系などで代表される有機系フォトクロミック性化合物は、着色体の吸光度が高く、また着色体と消色体の吸収波長の差が大きく、さらに着色体の吸収波長が置換基により比較的任意に変えられ易いことなどから、鮮やかな演色性が期待され、近年機能性素材として注目されつつある。しかしながら前記有機系フォトクロミック性化合物は、光に対する劣化が起こり易く、その結果、繰り返し使用による演色性能の低下や、演色性能の持続安定性の低下が避けられずその改善が望まれている。

【0003】しかし、本発明者等は、かねてより、フォトクロミックセンターを形成する元素をドープした、たとえばチタン酸ストロンチウムなどのペロブスカイト型系酸化物や二酸化チタンなどのフォトクロミック性無機化合物が、対光劣化性に優れていることに着目し、とりわけ白色性と安全性に優れたフォトクロミック性二酸化チタンの開発につき種々の検討を進めてきている。通常、二酸化チタンにフォトクロミックセンターを形成さ

10

20

30

40

50

2

せるには鉄や、モリブデン、ニッケルなどの遷移金属イオンをドープすることが知られているが、演色効果を高めようすると鉄イオンなどの添加金属イオン量を多くする必要があり、その結果、添加金属イオンによる着色が大きくなったり、さらに、添加金属イオンをドープする加熱処理過程で二酸化チタン粒子の粒子内、粒子間の焼結によって粗大粒子化が起こり易く、そのものを使用した種々のフォトクロミック性組成物系での分散性がいちじるしく損なわれ、所望の演色効果がもたらされなくなる。本発明者等は、前記問題点の解決を図るべくさらに種々検討をすすめた結果、特定の粒子形状の酸化鉄微粉末を乾式系で二酸化チタンと混合処理した後、フォトクロミック性を発現し、かつ、ルチル化転移温度未満で加熱することによって、意外にも、鉄イオンのドープが均一におこなわれ易く、このため、比較的少量の鉄源でかつ比較的低温での加熱処理で十分なフォトクロミックセンターを付与し得るとともに、焼結や粒子成長による粗大粒子化を実質的にもたらすことなく、分散性の良好なフォトクロミック性二酸化チタン微粉末を形成し得ることの知見を得、本発明を完成したものである

## 【0004】

【発明の構成】本発明は、以下に示されるフォトクロミック性二酸化チタン微粉末の製造方法に関する。

(1) アナターゼ型二酸化チタン微粉末と粒状形状の酸化鉄微粉末とを乾式混合し、次いで該混合物を、フォトクロミック性を発現し、かつ、アナターゼ型二酸化チタンがルチル型二酸化チタンへ転移する温度未満で加熱処理するフォトクロミック性二酸化チタン微粉末の製造方法。

(2) 粒状形状の酸化鉄微粉末が、粒状形状のマグネタイトを加熱処理して得られる平均粒子径が0.05~0.5μmのα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粉末である前(1)項記載のフォトクロミック性二酸化チタン微粉末の製造方法、および

(3) 粒状形状の酸化鉄微粉末が、針状含水酸化鉄を加熱処理して得られる平均粒子径が0.05~0.5μmの粒状形状のα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粉末である前(1)項記載のフォトクロミック性二酸化チタン微粉末の製造方法である。

【0005】本発明において、アナターゼ型二酸化チタン微粉末としては種々の方法によって製造されるものを使用することができるが、例えば硫酸チタン溶液や四塩化チタン溶液を、加熱加水分解したりあるいはアルカリで中和したりして含水二酸化チタンを生成させ後、焼成、粉碎してアナターゼ型結晶を主体とする二酸化チタン微粉末とする。このものは、平均粒子径が0.05~1μm程度、好ましくは0.1~0.5μm程度であって、粒度分布の揃ったものであるのが望ましい。また粒状酸化鉄は、その粒子の軸比(最長粒子径/最短粒子径)が1.5以下の一般に粒状形状といわれる酸化鉄を

意味し、平均粒子径（平均の最長粒子径）は0.05～0.5μmのものが二酸化チタンに均一にドープするうえから望ましい。これらの酸化鉄は種々の方法によって製造されるものを使用することが出来るが、たとえば、

(1) 第一鉄塩溶液をアルカリで中和、酸化して粒状形状のマグнетタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) を生成し、乾燥後微粉末としたもの、(2) 前記(1)の粒状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を非還元性雰囲気中で焼成して粒状形状のヘマタイト ( $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 微粉末としたもの、(3) 第一鉄塩溶液をアルカリで中和、酸化して針状の含水酸化鉄（たとえば  $\alpha-\text{FeOOH}$ 、 $\gamma-\text{FeOOH}$  など）を生成後、このものを非還元性雰囲気中で焼成して粒状形状の  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$  微粉末としたもの、(4) 第二鉄塩溶液を、一般的には100°C以上の温度下、アルカリで中和し、熟成して粒状形状の  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$  を生成し、乾燥後微粉末としたものなどを挙げることができる。前記したように粒状酸化鉄は粒度分布の揃った微粉末とするために、二酸化チタン微粉末と混合するに先立って、たとえば、擂潰機、エッジランナーミル、リングローラーミルなどの圧密型粉碎機で粉碎しておくと、二酸化チタン粒子表面で少量の鉄イオンが効率的にドープするため、高明度で高演色度のフォトクロミック性二酸化チタンを一層有利に得ることができる。

【0006】本発明において、アナターゼ型二酸化チタン微粉末と鉄イオン源としての粒状形状の酸化鉄微粉末とを乾式混合するには、種々の乾式方式の粉碎機、混合機を使用することによりおこない得る。前記粒状形状の酸化鉄微粉末の混合割合は、アナターゼ型二酸化チタン微粉末の重量基準に対して、0.1～5%、好ましくは0.5～2%である。該酸化鉄の混合割合が前記範囲より小さきに過ぎると所望のフォトクロミック性特性がもたらされず、また前記範囲より多きに過ぎると鉄イオンによる着色が大きくなったり、粒子内、粒子間の焼結による粗大粒子化が起こり易かったりする。なお、後記比較例に示すように前記において、乾式混合に代えて湿式混合をおこなう場合は、而後の加熱処理過程で粒子焼結等が惹起し易く所望のフォトクロミック性二酸化チタンの微粉末が得られ難い。

【0007】本発明において、前記混合物の加熱処理温度は、フォトクロミック性を発現し、かつ、アナターゼ型結晶が、ルチル型結晶へ実質的に転移する温度未満の温度範囲にする必要があり、好ましくは転移温度より10～120°C、さらに好ましくは30～100°C低く設定するのが望ましい。該加熱処理温度は、粒状形状の酸化鉄微粉末の種類、添加量、加熱処理装置の型式、大きさなどによっても異なり一概には言えないが、通常670～780°C、好ましくは690～760°C程度である。加熱温度が前記範囲より、低きに過ぎると、鉄イオンのドープ化が進まず所望のフォトクロミック性を付与することができず、一方高きに過ぎると粒子内、粒子間

焼結が惹起して分散性がいちじるしく損なわれるとともに、所望のフォトクロミック性が得られなくなる。なお、前記所望のフォトクロミック性とは、△Lで表示した演色度が4.5以上である場合をいう。

【0008】本発明で得られるフォトクロミック性二酸化チタンは、種々の演色体素子用の機能性素材としてきわめて好適な物であって、たとえば該演色体素子の基体表面に塗布して成膜化したり、あるいは基体中へ充填したりして用いることができる。

【0009】

【実施例】

実施例1

60°Cに保持した水2000mlに硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 180gを投入して溶解した。この水溶液に400g/lの水酸化ナトリウム溶液132mlを徐々に添加し60分間攪拌混合を続けた。次いで11/分の速度で3時間空気を吹き込んだ後、沈澱生成物をろ過、水洗、乾燥して平均粒子径0.15μmの粒状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (電子顕微鏡観察による:以下同じ)を得た。20この粒状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を大気中500°Cで2時間加熱して平均粒子径0.20μmの粒状  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$  とした後、擂潰機で粉碎した。このようにして得られた  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$  微粉末1gと、硫酸法により製造された比表面積10.2m<sup>2</sup>/g、平均粒子径0.22μmのアナターゼ型二酸化チタン微粉末100gを擂潰機に入れよく混合した。次いでこの混合物を大気中750°Cで4時間加熱処理して、本発明のフォトクロミック性二酸化チタン(試料A)を得た。

【0010】実施例2

実施例1において、粒状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を大気中600°Cで2時間加熱処理して平均粒子径0.22μmの粒状  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$  としたことのほかは、実施例1と同様に処理して、本発明のフォトクロミック性二酸化チタン(試料B)を得た。

【0011】実施例3

実施例1において、混合物を大気中700°Cで4時間加熱処理したことのほかは、実施例1と同様に処理して、本発明のフォトクロミック性二酸化チタン(試料C)を得た。

【0012】実施例4

実施例1に記載した方法で粒状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を得、この粒状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を擂潰機で粉碎した微粉末1gを平均粒子径0.22μmのアナターゼ型二酸化チタン微粉末100gと混合した。次いでこの混合物を大気中750°Cで4時間加熱処理して、本発明のフォトクロミック性二酸化チタン(試料D)を得た。

【0013】比較例1

実施例1において、混合物の加熱温度を650°Cとしたことのほかは、実施例1と同様に処理して比較試料(試料E)を得た。

## 【0014】比較例2

実施例1において、混合物の加熱温度を850°Cとしたことのほかは、実施例1と同様に処理して比較試料（試料F）を得た。

## 【0015】比較例3

実施例1において、粒状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 gとアナターゼ型二酸化チタン100 gを水に懸濁させてスラリーとし、このものをホモミキサーを用いて十分に湿式混合した後、乾燥し、解碎した混合物を用いたことのほかは、実施例1と同様に処理して比較試料（試料G）を得た。

## 【0016】比較例4

60°Cに保持した水2000 mlに硫酸第一鉄(FeS O<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) 60 gと硫酸第二鉄(Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 8 · 6H<sub>2</sub>O) 120 gを投入して溶解した。この水溶液に400 g/1の水酸化ナトリウム溶液110 mlを徐々に添加し60分間攪拌混合した後、沈澱生成物をろ過、水洗、乾燥して平均粒子径0.01 μmの粒状Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を得た。この粒状Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を大気中450°Cで2時間加熱処理して平均粒子径0.02 μmの粒状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とした後、擂潰機で粉碎した。このようにして得られた $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粉末1 gと、硫酸法により製造された比表面積10.2 m<sup>2</sup>/g、平均粒子径0.22 μmのアナターゼ型二酸化チタン微粉末100 gを擂潰機に入れよく混合した。次いでこの混合物を大気中750°Cで4時間加熱処理して比較試料（試料H）を得た。

## 【0017】実施例5

50°Cに保持した水2000 mlに硫酸第一鉄(FeS O<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) 55.6 gを投入して溶解した。この水溶液に400 g/1の水酸化ナトリウム溶液112 mlを徐々に添加し60分間攪拌混合を続けた。次いで11/分の速度で5時間空気を吹き込んだ後、沈澱生成物をろ過、水洗、乾燥して平均長軸径0.5 μm、軸比10の針状 $\alpha$ -FeOOHを得た。この針状 $\alpha$ -FeOOHを大気中800°Cで2時間加熱処理して平均粒子径0.15 μmの粒状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とした後、擂潰機で粉碎した。このようにして得られた $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粉末1 gと、硫酸法により製造された比表面積10.2 m<sup>2</sup>/g、平均粒子径0.22 μmのアナターゼ型二酸化チタン微粉末100 gを擂潰機に入れよく混合した。次いでこの混合物を大気中750°Cで4時間加熱処理して、本発明のフォトクロミック性二酸化チタン（試料I）を得た。

## 【0018】実施例6

実施例5において、針状 $\alpha$ -FeOOHを大気中750°Cで2時間加熱処理して平均粒子径0.15 μmのほぼ粒状の $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としたことのほかは、実施例5と同様に処理して、本発明のフォトクロミック性二酸化チタン（試料J）を得た。

## 【0019】実施例7

実施例5において、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粉末を1.75 gとしたことのほかは、実施例5と同様に処理して、本発明のフォトクロミック性二酸化チタン（試料K）を得た。

## 【0020】比較例5

実施例5において、混合物の加熱温度を650°Cとしたことのほかは、実施例5と同様に処理して比較試料（試料L）を得た。

## 【0021】比較例6

10 実施例5において、混合物の加熱温度を800°Cとしたことのほかは、実施例5と同様に処理して比較試料（試料M）を得た。

## 【0022】比較例7

実施例5において、混合物の加熱温度を850°Cとしたことのほかは、実施例5と同様に処理して比較試料（試料N）を得た。

## 【0023】比較例8

20 実施例5において、針状 $\alpha$ -FeOOHを大気中700°Cで2時間加熱処理して、平均長軸径0.5 μmで、ほぼ針状の $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としたことのほかは、実施例5と同様に処理して比較試料（試料O）を得た。

## 【0024】比較例9

実施例5に記載した方法で針状 $\alpha$ -FeOOHを得、この針状 $\alpha$ -FeOOHを擂潰機で粉碎した微粉末1 gを平均粒子径0.22 μmのアナターゼ型二酸化チタン微粉末100 gと混合した。次いでこの混合物を大気中750°Cで4時間加熱処理して比較試料（試料P）を得た。

## 【0025】比較例10

30 実施例5に記載した方法で針状 $\alpha$ -FeOOHを得、この針状 $\alpha$ -FeOOHを擂潰機で粉碎した微粉末1 gを平均粒子径0.22 μmのアナターゼ型二酸化チタン微粉末100 gと混合した。次いでこの混合物を大気中800°Cで4時間加熱処理して比較試料（試料Q）を得た。

## 【0026】比較例11

実施例5において、針状 $\alpha$ -FeOOHを大気中950°Cで2時間加熱処理して、平均粒子径1 μmの粒状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としたことのほかは、実施例5と同様に処理して比較試料（試料R）を得た。

40 【0027】前記実施例および比較例の試料A～Rについて、比表面積(BET法)を測定するとともに、X線回折を行いアナターゼ型結晶の(101)面の回折強度を100として、ルチル型結晶の(110)面の回折強度との比より、ルチル化度を表示した。

【0028】また前記各試料について試料4 gとウレタン樹脂(固形分30%)7.1 mlとメチルエチルケトン/トルエン混合溶媒(1/1)6.4 mlをペイントシェーカーで1時間振盪後、得られた塗液をポリエチレンテレフタレートのフィルム(75 μm)上にドクター

ブレード(125μm)で塗布し室温で24時間乾燥して塗布板を作成した。得られた各試料の塗布板について、光源HOYA UV Light Source (HLS-200u)を用いて、30mW/cm<sup>2</sup>の強度でUV光を塗膜面に照射し照射前後のL値(明度)を測定し(色差計:日本電色製)、その差(△L値)を求めた(数値が大きい程フォトクロミック性が良い。)。\*

\*さらに塗布板の光沢度(60°-60°)を目視観察し、A:粗粒なし、B:粗粒ほとんどなし、C:粗粒若干あり、D:粗粒多い、で表示した。これらの結果を表1および表2で示す。

【0029】

【表1】

	試料	ルチル化度	比表面積 m <sup>2</sup> /g	L	△L	光沢	粗粒度
実施例1	A	0/100	9.0	80.5	7.0	33.6	B
実施例2	B	0/100	9.1	80.3	7.3	32.2	B
実施例3	C	0/100	9.5	80.0	6.2	35.1	A
実施例4	D	0/100	8.9	79.3	5.3	29.7	C
比較例1	E	0/100	10.0	74.7	0.8	35.0	A
比較例2	F	220/100	2.2	79.6	2.3	9.3	D
比較例3	G	0/100	9.3	74.7	3.2	15.3	D
比較例4	H	0/100	9.1	83.7	1.1	30.2	B

【0030】

※※【表2】

	試料	ルチル化度	比表面積 m <sup>2</sup> /g	L	△L	光沢	粗粒度
実施例5	I	0/100	9.1	79.5	6.3	33.1	B
実施例6	J	0/100	9.1	79.2	6.2	34.9	B
実施例7	K	0/100	8.9	76.9	5.4	25.5	B
比較例5	L	0/100	9.9	73.3	0.6	34.7	A
比較例6	M	4/100	8.0	80.7	6.3	12.2	D
比較例7	N	600/100	2.9	81.4	2.2	10.1	D
比較例8	O	0/100	9.4	77.2	3.9	22.0	B
比較例9	P	0/100	8.9	74.1	3.1	22.5	B
比較例10	Q	6/100	8.1	79.8	4.3	13.1	D
比較例11	R	0/100	8.8	82.4	0.9	23.3	C

【0031】

【発明の効果】本発明は、変色前の明度が高くかつ光照射による演色性に優れ、しかも媒体系での分散性にきわめて優れた特性を有するフォトクロミック性微粉末を、★

★比較的簡素な手段でもって経済的に製造することができるものであり、フォトクロミック性演色体用材料の適用拡大を図る上で甚だ意義の大きいものである。